

Partial Translation of JP 4-267073 A

...omitted...

5 [Scope of Claims for Patent]

[Claim 1] A lithium secondary battery comprising a positive electrode active substance which is mainly composed of a lithium thiolate compound having a sulfur-lithium ionic bond for generating a sulfur-sulfur bond by electrolytic oxidation, an electrolyte employing a solid or solid-type lithium ion
10 conductive electrolyte containing lithium ions, and a negative electrode of a composition mainly composed of metal aluminum or an alloy thereof and a carbon material.

[Claim 2] The lithium secondary battery as recited in claim
15 1, wherein the solid or solid-type lithium ion conductive electrolyte containing lithium ions is mixed into at least one of the positive electrode active material and the negative electrode composition.

20 ...omitted...

[Embodiments] ...omitted...

As the lithium thiolate of the present invention, a lithium salt is used which is the reductant of a disulfide compound
25 represented by general formula $(R(S)_y)_n$ described in U.S. Patent

No. 4,833,048.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-267073

(43)Date of publication of application : 22.09.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/38

H01M 10/40

(21)Application number : 03-028403

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1991

(72)Inventor : TONOMURA TADASHI

SATO YOSHIKO

UEMACHI YASUSHI

KANBARA TERUHISA

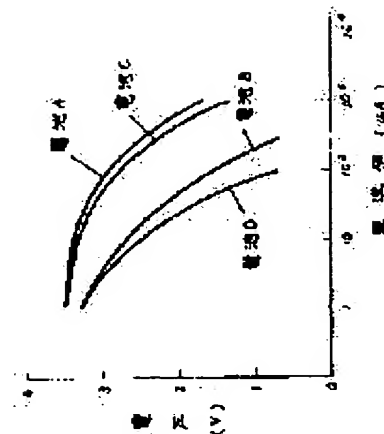
TAKEYAMA KENICHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain lithium secondary battery having the high safety in a lithium secondary battery using solid or solid type lithium ion conductive electrolyte.

CONSTITUTION: In a lithium secondary battery, the active material, which is mainly composed of lithium thiolate compound having sulfur - lithium ionic bond for generating sulfur - sulfur bond with electrolytic oxidation, is used. As a negative electrode, the composition, which is mainly composed of metal aluminium or the alloy thereof and the carbon material, is used. Furthermore, as the electrolyte, solid or solid type lithium ion conductive electrolyte including lithium ion is used, and a lithium secondary battery is assembled safely without treating chemically active metal lithium or the alloy thereof at the time of assembly of a battery. Under the discharge condition, since metal lithium does not exist in the battery practically, even if the battery is broken, ignition is prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-267073

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/38		8939-4K		
10/40	B	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-28403

(22) 出願日 平成3年(1991)2月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 外郎 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 佐藤 佳子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 上町 裕史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

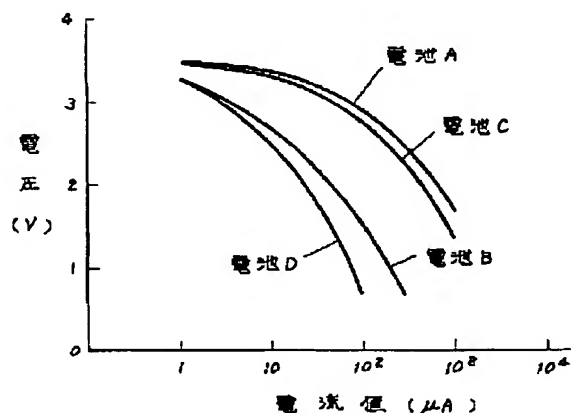
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、固体あるいは固形状のリチウムイオン伝導性電解質を用いるリチウム二次電池に関し、安全性の高いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 本発明のリチウム二次電池は、正極には、電解酸化により硫黄-硫黄結合を生成する硫黄-リチウムイオン結合を有するリチウムチオレート化合物を主体とする活物質を用いる。そして、負極には、金属アルミニウムあるいはその合金と炭素材料とを主体とする組成物を用いる。さらに、電解質には、リチウムイオンを含む固体あるいは固形状であるリチウムイオン伝導性電解質を用いるもので、化学的に活性な金属リチウムあるいはその合金を電池組立時に扱うことなくリチウム二次電池を安全に組み立てることができる。また、放電状態では電池中に金属リチウムが実質上ないので、電池が破壊された際においても発火することはない利点を有している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解酸化により硫黄—硫黄結合を生成する硫黄—リチウムイオン結合を有するリチウムチオレート化合物を主体とする正極活物質と、リチウムイオンを含む固体あるいは固形のリチウムイオン伝導性電解質を用いる電解質と、金属アルミニウムあるいはその合金と炭素材料を主体とする組成物を負極とを具備したリチウム二次電池。

【請求項2】 リチウムイオンを含む固体あるいは固形のリチウムイオン伝導性電解質を正極活物質または負極組成物の少なくとも一方に混合した請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 リチウムイオンを含む固体あるいは固形のリチウムイオン伝導性電解質がポリアミン化合物にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの少なくとも一方を付加したポリエーテル化合物と、イオン交換性の層状化合物と、式 LiX で表されるリチウム塩（ X は強酸のアニオンである）を少なくとも含有する固形の組成物である請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に関し、特に固体あるいは固形状のリチウムイオン伝導性電解質を用いるリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 3～4ボルトの高電圧と、100Wh/kg以上の高エネルギー密度が期待できるリチウム二次電池として、負極に金属リチウムあるいはリチウム合金を用い、正極に、リチウムイオンを可逆的に出し入れできる二硫化チタン、二硫化モリブデン、酸化バナジウム、酸化コバルト等の無機物をを用いた電池が提案されている。電解質としては、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン等の非プロトン性有機溶媒に過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム等のリチウム塩を溶解した液体電解質が専ら用いられている。この液体電解質のイオン伝導度はニッケルカドミウム二次電池あるいは鉛蓄電池に用いられている水溶液電解質に比べ2桁ないし3桁小さいため、これら電池に匹敵する大きい電流を得るためには、電極面積を大きくかつセパレータを薄くする必要がある。正極は、粉末状の正極活物質と導電材とバインダーとを混合して得られる組成物をシート状に加工して用いられる。シート状に加工する他に、正極の電極面積は粉末の粒径を小さくしたり、多孔質の粉末を用いることで大きくすることができる。しかしながら柔らかくて粉末加工が難しい金属リチウムあるいはリチウム合金は、大きな電極面積を得るには薄い箔状の加工に頼るしかない。前記薄いシート状に加工された正極と、負極をポリプロピレン不織布等のセパレータを介して重ね、渦巻状に巻いて電池容器に入れ、電解液を注いで組み立てる。作業はすべて乾燥した不活性ガス中で行われる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 リチウム二次電池を組み立てる上で大切なことは、電解質と接触する電極は全表面にわたって均一かつ均質にすることである。正極は、正極活物質、導電材、バインダーの組成物で普通与えられ、化学的に安定な正極活物質を選び、かつ均一に混合さえすれば比較的均質なものが得られる。しかしながら負極は、厚さが数 μm から数10 μm の金属リチウムあるいはリチウム合金箔を多段の圧延工程を経て均一かつ均質に加工することは困難であるし、また電池組立工程において局部的に引っ張りを受け、均一に組み立てることが困難である。そして、電池充放電に際しては負極面内においてリチウムの溶解析出反応が不均一に進行し、充放電サイクルを繰り返すに従い不均一さが大きくなりついには局部的に電流が集中し、樹枝状にリチウム析出が起こり、セパレータを突き破り正極とつながり内部短絡を引き起こす。内部短絡すると大電流が流れ電池が加熱し、有機溶剤の蒸気圧が上がり電池が破裂し、金属リチウムが大気に晒され水と反応し水素を発生し発火に至る。きわめて危険である。本発明はこのような課題を解決するもので、安全性の高いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 このような課題を解決するため本発明のリチウム二次電池は、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極に用いることなく組み立てることができ、また、放電終了後は金属リチウムが実質的に存在しないリチウム二次電池とするために、電解酸化により硫黄—硫黄結合を生成する硫黄—リチウムイオン結合を有するリチウムチオレート化合物を主体とする正極活物質と、電池充電によりリチウムチオレート化合物からのリチウムイオンが均一に析出するように金属アルミニウムあるいはその合金と炭素材料とを主体とする組成物を用いる負極と、溶解性のあるリチウムチオレート化合物を正極に固定するために、通常の電池使用温度範囲（-20～60℃）で固体あるいは固形状であるリチウムイオン伝導性電解質を用いる電解質とを具備したもので、好適には、正極活物質または負極組成物の少なくとも一方には、リチウムイオンを含む固体あるいは固形状のリチウムイオン伝導性電解質を混合するものである。

【0005】

【作用】 この構成により本発明のリチウム二次電池は、不活性ガス中での取扱が必要な金属リチウムあるいはその合金を電池構成時に必要としないので安全に組立作業が行なえる。電池を保存する際、放電状態で保存すれば、放電状態では電池中に金属リチウムが実質上ないので、電池が破壊された際においても発火することはない。さらに、金属アルミニウムあるいはその合金と炭素材料を主体とする組成物を負極に用いることで、薄いシート状に加工しなくても粉末状、繊維状、多孔体等の材

料を用いることで電極面積を大きくすることができ、比較的容易に大面積の均一かつ均質な負極とすることが出来る。金属リチウムは、充電により電池内において金属アルミニウムあるいはその合金あるいは炭素材料の表面またはそれらの内部の少なくとも一方に均一かつ均質に形成される。電解質からリチウムイオンが直接析出するので、酸素等の不純物が混入することなく金属リチウムが形成される。従って、繰り返し充放電に際して、電流の集中が起こり難く、内部短絡を有効に防止できる。また、電解（充電）で生成した金属リチウムと電解質とはきわめて良好に接続されるので、放電に際し分極を小さくすることができ大きな電流を得ることが出来る。この作用は、正極または負極の少なくとも一方にリチウムイオン伝導性の固体あるいは固形電解質を添加混合することでさらに有効となる。中でもポリエーテル化合物と層状化合物とリチウム塩を主体とする特定のリチウムイオン伝導性電解質組成物の添加混合が特に有効である。

【0006】

【実施例】以下本発明の一実施例のリチウム二次電池について図面を基にして説明する。本発明のリチウムチオレートとしては、米国特許第4,833,048号に述べられている一般式 $(R(S)_y)_n$ で表されるジスルフィド化合物の還元体のリチウム塩を用いることができる。Rは脂肪族基、芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。例えば、 $C_{12}H_{25}S(SLi)_2$ で表される2,5-ジメルカプト-1,3,4-リチウムチレート、 $(C_6H_5)_2C(S)(SLi)$ で表されるジフェニルチオカルバート等、電解酸化によりリチウムイオンを遊離するとともに硫黄-硫黄結合が生成し、これにより高分子化するものが用いられる。

【0007】炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、無定形炭素、繊維状、粉末状、石油ピッチ系、石炭コークス系のいずれも用いることができる。粒子あるいは繊維の大きさは、直径あるいは繊維径が0.01~10ミクロン、繊維長が数μmから数mmまでが好ましい。

【0008】金属アルミニウムあるいはその合金としては、Al、Al-Fe、Al-Si、Al-Zn、Al-Li、Al-Zn-Si等の超急冷により得られたフレーク状のもの、空気中あるいは窒素等の不活性ガス中で機械的な粉碎により得られた球状あるいは無定形の粉末等が用いられる。粒子の大きさは、直径1μm~100μmが好ましい。炭素材料とアルミニウムあるいはアルミニウム合金粉末との混合割合は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金粉末1部に対し炭素材料粉末0.01~5部、好ましくは0.05~0.5部である。炭素材料が0.01部以下であるとアルミニウムあるいはアルミニウム合金粉末との均一分散が困難になり、炭素粉末が凝集しアルミニウムあるいはアルミニウム合金粒子間の電導が不良になり電極として有効に働かなくなる。また5部以上になるとアルミニウムあるいはアルミニウム合金粉末粒子が炭素粒子で厚く覆われてしまい、電解質との接触が断たれ、電位が不

安定になったり分極が大きくなったりする。

【0009】リチウムイオンを含む固体あるいは固形のリチウムイオン伝導性電解質としては、 LiI 、 $Li_3N-LiI-B_2O_3$ 、 $LiI \cdot H_2O$ 、 $Li-\beta-Al_2O_3$ 等の無機イオン伝導体、無機のリチウム塩を溶解したポリエチレンオキサイドよりなる高分子電解質、 $LiClO_4$ を溶解したプロピレンカーボネートを含むポリアクリロニトリル膜よりなる固形電解質膜等を用いることができる。中でも、正極または負極の少なくとも一方に電解質を混合する場合、ポリアミン化合物にエチレンオキサイドおよびブチレンオキサイドを付加したポリエーテル化合物とイオン交換性の層状化合物とリチウム塩よりなる固形電解質組成物が好適に用いられる。この固形電解質組成物は、構成成分の一つであるポリエーテル化合物が界面活性作用を有し、正極または負極の少なくとも一方にこの組成物が均一分散混合するように作用し、分極を小さくする。ポリアミン化合物にエチレンオキサイドおよびブチレンオキサイドを付加したポリエーテル化合物は、ポリアミン化合物をアルカリ触媒下で100~180℃、1~10気圧でエチレンオキサイドおよびブチレンオキサイドを付加反応することにより得ることができる。ポリアミン化合物としては、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンポリアミンあるいはそれらの誘導体を用いることができる。ポリアルキレンポリアミンとして、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレントトラミン、ジプロピレントリアミン等を挙げることができる。エチレンオキサイドとブチレンオキサイドの付加モル数はポリアミン化合物の活性水素1個当たり2~150モルである。付加するエチレンオキサイド(E0)とブチレンオキサイド(B0)との比は、80/20~10/90(=E0/B0)である。このようにして得られるポリエーテルの平均分子量は1000~500万である。このポリエーテル化合物の添加量は、固形電極組成物全量に対し、0.5から20%が好ましい。イオン交換性の層状化合物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、サボナイト、スメクタイト等のけい酸塩を含む粘土鉱物、りん酸ジルコニウム、りん酸チタニウム等のりん酸エステル、バナジン酸、アンチモン酸、タングステン酸、あるいは、それらを第4級アンモニウム塩等の有機カチオンあるいはエチレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の有機の極性化合物で変性したものが挙げられる。

【0010】（実施例1）分子内に10個のN原子を含むポリエチレンイミンにエチレンオキサイド(E0)と、ブチレンオキサイド(B0)をE0とB0の比が30/70となるように付加して得た平均分子量が180000のポリエーテル化合物を、アセトニトリルに溶解し20重量%のポリエーテル溶液を調製した。さらに、リチウム塩として $LiCF_3SO_3$ を10%溶解したポリエーテル溶液に、固形分含量が30重量%となるように平

5

均粒径が $15\mu\text{m}$ のγ-りん酸ジルコニウム粉末を添加し、 40°C で24時間攪拌混合し電解質スラリーを得た。電解質スラリーを平滑なテフロン製の板の上でドクターブレードを用い塗布した後、 130°C の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥し、さらに5時間真空乾燥することで、大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ $85\mu\text{m}$ のシート状の電解質組成物を得た。次に、電解質スラリー1重量部に対し、黒鉛化度48%、平均粒径が $2\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末を0.1重量部、2,5-ジメチルアブト-1,3,4-リチウムフェレート

を2重量部添加混合し正極スラリーを得た。正極スラリーを平滑なテフロン製の板の上でドクターブレードを用い塗布した後、 130°C の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥しさらに5時間真空乾燥することで、大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ $150\mu\text{m}$ のシート状の正極組成物を得た。さらに、ポリエーテル溶液に平均粒径が $18\mu\text{m}$ の純度99.98%の金属アルミニウム粉末1重量部と、黒鉛化度48%、平均粒径が $2\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末0.1重量部との混合粉末を固形分含量が50%となるように加え、 40°C で24時間混合し負極スラリーを得た。負極スラリーと電極スラリーとを固形分比が1:2となるようにアルミナボールミル中で24時間混合して電極組成物スラリーを得た。電極組成物スラリーを平滑なテフロン製の板の上でドクターブレードを用い塗布した後、 130°C の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥し、さらに5時間真空乾燥することで、大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ $180\mu\text{m}$ のシート状の負極組成物を得た。フッ素樹脂と炭素粉末とを主体とする混合物より形成された厚さ $50\mu\text{m}$ のカーボンシート、正極組成物、電解質組成物、負極組成物、カーボンシートの順に重ね、温度 150°C 、圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で熱加圧した後、 $28\times 28\text{mm}$ の大きさに裁断して素電池とした。合成ゴムと炭素繊維を主体とする厚さ $10\mu\text{m}$ の熱接着性導電性フィルムを介し、厚さ $30\mu\text{m}$ の電極リードを兼ねる銅箔を素電池の両面に熱接着した後、素電池全体を厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート膜と、厚さ $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔と、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレン膜よりなるラミネートフィルムにより封止し電池Aを作った。

【0011】(比較例1) 2,5-ジメチルアブト-1,3,4-リチウムフェレートに代えて、これを LiBF_4 を1モル溶解したアセトニトリル中で Ag/AgCl 電極に対し1.0Vの電位で電解酸化したリチウムイオンを含有しないジスルフィド化合物を用い、負極に厚さ $200\mu\text{m}$ のアルミニウム含有量が30原子%のリチウム合金板を用いた以外は、実施例1と同様にして電池Bを作った。

【0012】(実施例2) 2,5-ジメチルアブト-1,3,4-リチウムフェレート粉末1重量部、カーボンブラック0.1重量部、 $\text{LiI-Li}_3\text{N-B}_2\text{O}_3$ (モル比=1:1:1)粉末1重量部を低密度ポリエチレン(エクセレンVL-200、密度=0.9、住友化学工業製)を6重量%溶解したトルエン溶液とを、乾

6

燥した正極組成物中の低密度ポリエチレンの含量が5容積%となるように混合したのち、200メッシュのナイロンネット上に塗布、乾燥し大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ約 $150\mu\text{m}$ の正極組成物を作った。また、 $\text{LiI-Li}_3\text{N-B}_2\text{O}_3$ 粉末と6重量%の低密度ポリエチレントルエン溶液とを乾燥した電解質組成物中の低密度ポリエチレンの含量が35容積%となるように混合したのち、200メッシュのナイロンネット上に塗布、乾燥し大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ約 $90\mu\text{m}$ の電解質組成物を得た。さらに、平均粒径が $18\mu\text{m}$ の純度99.98%の金属アルミニウム粉末1重量部と、黒鉛化度90%、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末0.1重量部と、 $\text{LiI-Li}_3\text{N-B}_2\text{O}_3$ 粉末0.5重量部と、同様のトルエン溶液とを乾燥した負極組成物中の低密度ポリエチレンの含量が7.5容積%となるように混合したのち、200メッシュのナイロンネット上に塗布、乾燥し大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ約 $190\mu\text{m}$ の負極組成物を得た。正極組成物、電解質組成物、負極組成物を用いて実施例1と同様にして電池Cを作った。

【0013】(比較例2) 2,5-ジメチルアブト-1,3,4-リチウムフェレートに代えて、これを LiBF_4 を1モル溶解したアセトニトリル中で Ag/AgCl 電極に対し1.0Vの電位で電解酸化したリチウムイオンを含有しないジスルフィド化合物、負極にアルミニウム含有量が30原子%の厚さ $200\mu\text{m}$ のリチウム合金板を用いた以外は、実施例2と同様にして電池Dを作った。このようにして造った実施例1の電池A、比較例1の電池B、実施例2の電池C、比較例2の電池Dについて、 65°C で、3.6ボルトの一定電圧を17時間印加後、 65°C で、 $1\mu\text{A}$ 、 $10\mu\text{A}$ 、 $100\mu\text{A}$ 、 $500\mu\text{A}$ 、 1mA の電流で各々3秒間放電し、その際の電池電圧を記録することで電流電圧特性を評価した。結果を図1に示す。実施例の電池Aおよび電池Cは、比較例の電池Bおよび電池Dに較べると電圧の低下が小さく、大きな電流が得られる。

【0014】

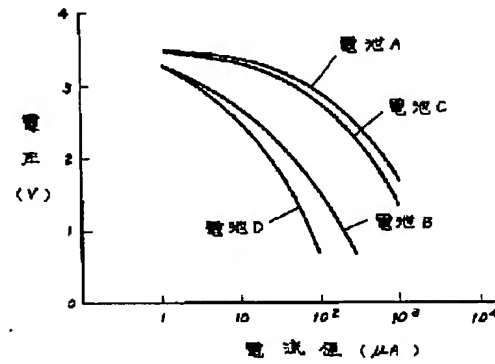
【発明の効果】以上の実施例の説明で明らかなように本発明のリチウム二次電池によれば、電解酸化により硫黄-硫黄結合を生成する硫黄-リチウムイオン結合を有するリチウムチオレート化合物を主体とする活性物質を正極を用い、負極に金属アルミニウムあるいはその合金と炭素材料とを主体とする組成物を用いることで、化学的に活性な金属リチウムあるいはその合金を電池組立時に扱うことなくリチウム二次電池を安全に組み立てることができる。こうして組み立てたリチウム二次電池は、電池を保存する際、放電状態で保存すれば、放電状態では電池中に金属リチウムが実質上ないので、電池が破壊された際においても発火することはない利点を有している。さらに、金属リチウムあるいはその合金を負極とする従来の電池に較べ、大きな電流を取り出すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例のリチウム二次電池および比

較例のリチウム二次電池の電流-電圧特性を示すグラフ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 神原 輝寿

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内